

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-166700

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl. F17D 1/08
B08B 3/04
B67D 5/00
H01L 21/304
// C11D 7/02

(21)Application number : 09-334430

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 04.12.1997

(72)Inventor : MORITA HIROSHI
IDA JUNICHI
MIZUNIWA TETSUO

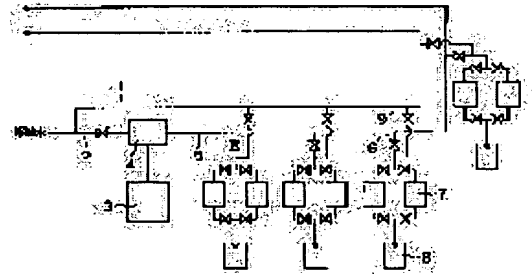
(54) GAS-CONTAINING EXTRA PURE WATER-SUPPLYING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably/quickly supply extra pure water for intermittent use to a use point by arranging a buffer tank to store gas-containing extra pure water in a branch pipe connected to the use point by branching off from gas-containing extra pure water main piping.

SOLUTION: Extra pure water is branched off into an extra pure water supply system 1 and a gas containing extra pure water supply system 2. Gas to be dissolved is supplied to extra pure water of the gas-containing extra pure water supply system from a gas supply unit 3, and is supplied to the extra pure water by a gas mixing part 4. A gas containing extra pure water supply main piping 5 to transfer gas-containing extra pure water, a branch pipe 6 connected to a use point by branching off from the main piping and a buffer tank 7 to store the gas-containing extra pure water, are provided. The gas containing-pure water in the buffer tank 7 is sent to a cleaning tank 8 and used to clean an electronic material.

The gas concentration in the gas-containing extra pure water can be adjusted by adding extra pure water to the gas-containing extra pure water by also arranging a branch pipe 9 in the extra pure water supply system 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166700

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int. Cl.⁶
F 1 7 D 1/08
B 0 8 B 3/04
B 6 7 D 5/00
H 0 1 L 21/304
// C 1 1 D 7/02

識別記号

6 4 8

F 1

F 1 7 D 1/08
B 0 8 B 3/04
B 6 7 D 5/00
H 0 1 L 21/304
C 1 1 D 7/02

2

6 4 8 K

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-334430

(22) 出願日 平成9年(1997)12月4日

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 森田 博志

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(72) 発明者 井田 純一

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(72) 発明者 水庭 哲夫

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

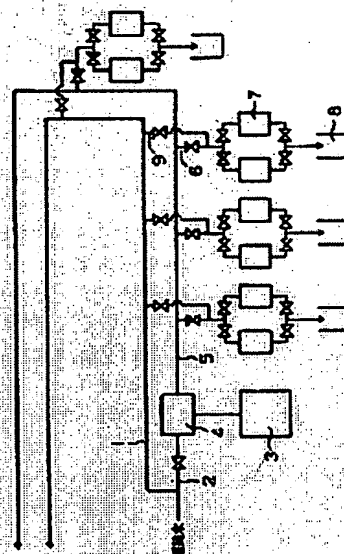
(74) 代理人 弁理士 内山 光

(54) 【発明の名称】 気体含有超純水供給装置

(57) 【要約】

【課題】 特定の気体の溶存濃度が制御された洗浄用の気体含有超純水を連続的に製造し、ユースポイントにおける断続的な使用に対しても、安定的かつ迅速に供給し得る気体含有超純水供給装置を提供する。

【解決手段】 気体を含有する超純水を移送する気体含有超純水供給主配管と、主配管から分岐してユースポイントに連結する枝管と、枝管に配置された気体含有超純水を貯留するバッファータンクとを有することを特徴とする気体含有超純水供給装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気体を含有する超純水を移送する気体含有超純水供給主管と、主管から分岐してユースポイントに連結する枝管と、枝管に配置された気体含有超純水を貯留するバッファータンクとを有することを特徴とする気体含有超純水供給装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、気体含有超純水供給装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を精密に洗浄するウェット洗浄工程において、洗浄及びリンスに有用な、特定の気体を含有する超純水をユースポイントに効果的に供給することができる気体含有超純水供給装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子材料の表面から、微粒子、金属、有機物などの不純物を高度に除去することは、半導体、液晶などの製品の品質と歩留りを確保するために極めて重要である。従来より、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などは、RCA洗浄と呼ばれる、硫酸と過酸化水素水の混合液、塩酸と過酸化水素水と水の混合液、アンモニア水と過酸化水素水と水の混合液など、過酸化水素をベースとする濃厚薬液を用いた高温洗浄により洗浄化されていた。この洗浄法をば用した場合の多大な薬液コスト、リンス用の超純水コスト、廃液処理コスト、薬品蒸気を排気し新たに清浄空気を作る空調コストを低減し、さらに水の大量使用、薬物の大量廃棄、排ガスの放出といった環境への負荷を低減するために、近年ウェット洗浄工程の見直しが進められている。例えば、特開平7-148177号公報には、シリコンウエーハの洗浄において、薬液使用量の減少、洗浄時間の短縮、使用薬品数の減少、廃液回収の容易さ、設備投資の減少を可能にする洗浄方法及び装置として、被洗浄物を洗浄槽内に水平に配置し、被洗浄物を回転させつつ、薬液流を被洗浄物表面上方から連続的に供給する薬液洗浄工程と、超純水を供給する超純水洗浄工程を同一洗浄槽内において順次行い、最初の薬液としてオゾン添加超純水を用いる方法及び装置が提案されている。また、本発明者らは、先に特開平8-316187号公報において、高濃度の塩酸や過酸化水素などの薬品を使用することなく、効率よく半導体基板上の金属汚染物及び有機汚染物の除去を可能にし、洗浄後の廃液処理を容易にする洗浄方法として、塩素化合物を含む酸性水溶液にオゾン吹き込んで調整した洗浄水を用いる洗浄方法を提案した。本発明者らは、さらに、超純水に水素ガスを溶解した水素ガス含有超純水や、大気飽和温度より高濃度に溶解酸素ガスを含有する酸素ガス含有超純水も、電子材料の精密洗浄に有効であることを見だし、これらの気体含有超純水を用いる省資源型の新規な洗浄方法を提案してきた。本発

明者らは、これら特定の気体を超純水に溶解するための気体含有超純水製造装置や、洗浄用の気体含有超純水をユースポイントに供給するための気体含有超純水供給装置についても、いくつかの効果的な提案を行ってきた。しかし、洗浄用の気体含有超純水は、開発からの歴史も浅く、量産工場での無駄のない大量使用を実現するために、気体含有超純水供給装置の一層の改良が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、特定の気体の溶解濃度が制御された洗浄用の気体含有超純水を連続的に製造し、ユースポイントにおける断続的な使用に対しても、安定的かつ迅速に供給し得る気体含有超純水供給装置を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、気体含有超純水主管から分岐してユースポイントに連結する枝管に、気体含有超純水を貯留するバッファータンクを配置することにより、供給装置の能力が格段に向上し、気体含有超純水のユースポイントへの安定的かつ迅速な供給が可能となることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) 気体を含有する超純水を移送する気体含有超純水供給主管と、主管から分岐してユースポイントに連結する枝管と、枝管に配置された気体含有超純水を貯留するバッファータンクとを有することを特徴とする気体含有超純水供給装置、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(2) ユースポイントにおいて、電子材料を洗浄する第(1)項記載の気体含有超純水供給装置、(3) 含有される気体が、オゾン、水素ガス、酸素ガス、炭酸ガス、塩素ガス、窒素ガス若しくは希ガスのいずれか1種の気体又は2種以上の気体の混合物である第(1)項記載の気体含有超純水供給装置、(4) バッファータンクの容量が、ユースポイントにおける洗浄槽の容量又はユースポイントにおいて一度に使用される水量にほぼ等しい第(1)項記載の気体含有超純水供給装置、(5) 1本の枝管に対して、バッファータンクが複数個設けられてなる第(1)項記載の気体含有超純水供給装置、(6) バッファータンクにおいて、気体含有超純水の流入量又はユースポイントへの送水量に応じてpH調整剤を添加し、気体含有超純水のpH調整を行う第(1)項記載の気体含有超純水供給装置、(7) バッファータンクにおいて気液分離を行う第(1)項記載の気体含有超純水供給装置、及び、(8) 気体がオゾンであり、pH調整剤の添加によるpH調整を主管系において一括して行い、ユースポイントで使用されなかった余剰のオゾン含有超純水に紫外線を照射してオゾンを分解した水を希釈用水として枝管に供給し、ユースポイントにおいて使用する

オゾン含有超純水の溶存オゾン濃度を調整する第(1)項記載の気体含有超純水供給装置、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の気体含有超純水供給装置は、気体を含有する超純水を移送する気体含有超純水供給主管と、主管から分岐してユースポイントに連結する枝管と、枝管に配置された気体含有超純水を貯留するバッファータンクとを有する。本発明装置によれば、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を精密に洗浄するウェット洗浄工程において、洗浄及びリンスに有用な気体を含有する超純水を、ユースポイントに効果的に供給することができる。本発明装置を用いて、電子材料の表面から、微粒子、金属、有機物などの不純物を高度に除去することができる。本発明装置を用いて供給する気体含有超純水中に含まれる気体に特に制限はなく、例えば、オゾン、水素ガス、酸素ガス、炭酸ガス、塩素ガス、窒素ガス、アルゴンなどの希ガスなどを挙げることができる。オゾン含有超純水は、電子材料表面の有機物汚染や金属汚染などの洗浄に使用することができる。オゾン含有超純水中のオゾン濃度は、室温で0.1~2.0mg/リットルであることが好ましい。水素ガスを含有する超純水は、電子材料表面に付着した微粒子の除去などに使用することができる。水素ガス含有超純水中の水素ガス濃度は、室温で0.7~1.5mg/リットルであることが好ましい。酸素ガス含有超純水は、電子材料表面の金属汚染などの洗浄に使用することができる。酸素ガス含有超純水中の酸素ガス濃度は、室温で1.0~4.0mg/リットルであることが好ましい。炭酸ガス含有超純水は、薬品洗浄後のリンス水として使用することができる。超純水に炭酸ガスを溶解して比抵抗を低下させることにより、電子材料表面の帯電を防止することができる。塩素ガス含有超純水は、電子材料表面の金属汚染などの洗浄に使用することができる。窒素ガス含有超純水は、メガソニックと併用すると、窒素ガスの一部がイオン化して超純水の比抵抗が下がるので、炭酸ガス含有超純水と同様に、リンス水として使用することができる。アルゴンなどの希ガスを含有する超純水は、メガソニックをあてることによりラジカルの発生が促進されるので、電子材料表面の洗浄水として使用することができる。

【0006】図1は、本発明の気体含有超純水供給装置の一態様の系統図である。装置に送られた超純水は、超純水供給系統1と気体含有超純水供給系統2に分岐される。気体含有超純水供給系統の超純水には、気体供給器3から溶解すべき気体が供給され、気体混合部4において超純水に供給される。気体供給器に特に制限はなく、例えば、オゾン発生器のように装置内で必要とする気体を発生させることができ、あるいは、水素ガス容器のように別途に入手した気体容器を接続して気体供給器とす

ることもできる。気体混合部に特に制限はなく、例えば、気体を超純水に直接吹き込んで、気液混合状態で気体含有超純水供給主管中を移送しつつ、気体を超純水に溶解することができ、あるいは、気体透過膜モジュールなどを用いて、超純水に気体を溶解することもできる。本発明装置は、気体を含有する超純水を移送する気体含有超純水供給主管5と、主管から分岐してユースポイントに連結する枝管6と、枝管に配置された気体含有超純水を貯留するバッファータンク7を有する。バッファータンク内の気体含有超純水は、洗浄槽8に送られて、電子材料の洗浄などに使用される。本態様においては、超純水供給系統1にも枝管9を設け、気体含有超純水に超純水を添加することにより、気体含有超純水中の気体濃度を調整することができる。ユースポイントで使用されなかった超純水は、超純水供給系統の返送配管を通じて返送し、ふたたび使用することができる。ユースポイントで使用されなかった気体含有超純水は、そのまま循環使用するか、必要に応じて含有されている気体を除去し、超純水として、あるいは、一次純水として、ふたたび使用することができる。含有されている気体の除去方法に特に制限はなく、例えば、オゾン含有超純水は、活性炭処理、紫外線照射などにより、オゾンを除去することができる。

【0007】図2は、本発明装置の一態様のバッファータンク近傍を示す系統図である。気体含有超純水は、連続的に製造され、気体含有超純水供給主管を通り、ユースポイントであるパッチ式や枚葉式などの洗浄槽付近まで送られる。気体含有超純水は、主管から分岐した枝管6を通過してバッファータンク7に貯留される。本発明装置において、バッファータンクは、ユースポイントへ気体含有超純水の断続供給のための待機容器としての機能を有する。量産工場において、洗浄水としての気体含有超純水は、断続的に使用される。パッチ式洗浄の場合は、空の洗浄槽に迅速に洗浄水を満たす供給工程と、次の供給工程までの待機工程とが繰り返される。待機工程中に、一定量の補給水を洗浄槽に送り続けるオーバーフロー又はダウンフローの流道式洗浄が行われる場合もある。また、枚葉式洗浄の場合も、一定流量の液を被洗浄物に当てる供給工程が、断続的に繰り返される。いずれの場合も、洗浄の場においては、断続的な供給が求められているのに対し、無駄なく溶存気体濃度を制御するには、連続的に気体含有超純水を製造することが好ましいところの問題があった。本発明装置においては、バッファータンクに気体含有超純水を貯留することにより、気体含有超純水の連続的な製造と、断続的な使用の双方の要求を適合させることができる。バッファータンクには、水量の変動に対応し得るよう、給排気弁10を設け、さらに無菌フィルター11も備えることが好ましい。本発明装置においては、バッファータンクの容量が、ユースポイントにおける洗浄槽の容量又はユースポ

インドにおいて一度に使用される水量にほぼ等しいことが好ましい。例えば、バッチ式洗浄の場合、洗浄槽の容量が20リットルであれば、バッファータンクの容量も20リットルとすることにより、洗浄水の更新に際して、簡便かつ迅速に対応することができる。すなわち、バッファータンク7を洗浄槽8に対し上部に配置しておくことにより、簡単なバルブ操作のみで所定量の洗浄水を重力を利用して洗浄槽に満たすことができる。給排気弁を、開いた状態とすることにより、洗浄槽への給水速度を高めることができる。バッファータンクには、水量計を設け、コントローラーに信号を送って、自動的にバルブを開閉し、気体含有超純水を補給する機構とすることが好ましい。

【0008】バッファータンクにおいては、溶存気体濃度の微調整を行うことができる。枝管5に超純水に含有される気体の濃度を測定する気体センサー12を設け、気体センサーから信号をコントローラー13に送り、コントローラーにより気体含有超純水供給主配管から供給される気体含有超純水用のバルブ14の開度と、超純水供給系統1から供給される超純水用のバルブ15の開度を制御することにより、バッファータンクへ補給する気体含有超純水と超純水の量を調節し、バッファータンク内の気体含有超純水の気体濃度を常に一定に保つことができる。気体含有超純水が洗浄槽に送られ、空になったバッファータンクには、一定流量で送水される主配管から、一定流量で改め気体含有超純水を供給する。本発明装置においては、1本の枝管に対して、複数個のバッファータンクを設けることが好ましい。一つのユースポイントについて2個以上のバッファータンクを設けることにより、1個のバッファータンクは待機用、他のバッファータンクは補充用と使い分け、ユースポイントにおける洗浄水更新の間隔、すなわち平均使用流量に応じた補充を行うことにより、主配管から枝管への気体含有超純水の取り出しを定常化することができる。枝管への送水により、主配管内の通水量は下流に向かうにつれて減少するが、枝管への送水量の定常化を行うことにより、主配管の通水量も定常化させることができる。主配管及び枝管における通水量を定常化することにより、オゾンなどの自己分解により経時的な濃度低下を生ずる気体含有超純水の濃度管理が容易になる。すなわち、各ユースポイントにおける希釈は、それぞれ定常的に行うことができるようになり、各バッファータンクにおける自己分解性の気体の濃度管理が容易になる。ユースポイントにおける洗浄水の使用状態が変動する場合には、気体センサーとコントローラーを用いて、枝管又はバッファータンクにおける溶存気体濃度のモニタリングと、それに応じたバルブ操作による希釈機構を、気体の濃度管理に利用することも可能である。オゾンなどの自己分解性の気体を含有する超純水を取り扱う場合は、厳密には、バッファータンク内においても溶存気体濃度が自己分解によ

り低下する。しかし、その濃度低下の進行は、気体含有超純水供給主配管内よりはるかに緩やかであり、極端な長時間待機でなければ、実用上支障が生ずるような濃度低下は生じない。

【0009】本発明装置においては、バッファータンクにおいてpH調整剤を添加し、バッファータンク内の気体含有超純水のpHを所定の値に調整することができる。例えば、バッファータンク内の気体含有超純水のpHを測定してコントローラーに信号を送り、必要量のpH調整剤を添加することができる。あるいは、バッファータンクへの気体含有超純水の流入量又はユースポイントへの送水量に応じて、必要量のpH調整剤を添加することもできる。本発明装置においては、バッファータンクにおいて気液分離を行うことができる。含有される気体が、水素ガス、酸素ガス、炭酸ガス、窒素ガス、希ガスなどの、密閉供給系の中で実質的な濃度の変化を起さない気体である場合は、気体混合部4において気体透過膜モジュールを用い、超純水中に気泡が存在しない状態の気体含有超純水を製造することができる。しかし、オゾンなどのように自己分解性を有する気体を含有させる場合は、超純水にオゾンを含む気体を気液混合状態となるように吹き込み、超純水中で自己分解により減少するオゾンを、気相から超純水内に溶解するオゾンによって補充し、長い供給主配管系にわたって溶存オゾン濃度をほぼ一定に保持することが好ましい。この場合、超純水に未溶解のオゾン及びオゾンと共存する他の気体は、気体の状態のままバッファータンクに送り込まれるので、バッファータンクにおいて気液分離を行うことにより、気体含有超純水から気泡を分離することができる。気液分離により発生した気体は、バッファータンクに設けた給排気弁より排出することができる。オゾンなどの自己分解性の気体の濃度を、長い供給主配管系にわたって一定に保持するには、自己分解性の気体を溶解させながら通水する、気液混合型の気体含有超純水供給主配管とすることが効果的である。しかし、この方式を用いても、長い供給系の上流から下流にわたり、一定の気体濃度を保つとは困難である。このため、溶存気体の自己分解が最も進む最下流部のユースポイントにおいても所定の溶存気体濃度が保たれるよう、高めの濃度に設定された気体含有超純水を送水し、各ユースポイント付近で適当な濃度に希釈調整する方式が、実際的な手法となる。また、気体含有超純水供給主配管の途中で、適宜自己分解性の気体を補給することもできる。この場合には、最下流が最も低濃度になるとは限らないが、主配管の途中で気体を補給する場合においても、気体濃度をユースポイントにおける必要な濃度より高めに設定し、各ユースポイント付近で微調整することが好ましい。

【0010】図3は、オゾン含有超純水を供給するための本発明装置の他の態様の系統図である。装置に送られた超純水には、オゾン供給器16からオゾンを含有する

気体が供給され、オゾン混合部 17 において超純水に供給される。オゾン含有する気体は超純水に直接吹き込んで、気液混合状態でオゾン含有超純水供給主管中を移送することが好ましい。気液混合状態でオゾン含有供給主管中を移送することにより、自己分解により失われる超純水中のオゾン量を、気相から超純水に溶け込むオゾンにより補充し、超純水中のオゾン濃度をほぼ一定に保つことができる。本態様の装置は、オゾン含有する超純水を移送するオゾン含有超純水供給主管 18 と、主管から分岐してユースポイントに連結する枝管 19 と、枝管に配置されたオゾン含有超純水を貯留するバッファータンク 20 を有する。バッファータンク内のオゾン含有超純水は、洗浄槽 21 に送られて、電子材料の洗浄などに使用される。本態様においては、ユースポイントで使用されなかったオゾン含有超純水は、オゾン分解装置 22 に送られてオゾンが分解除去されたのち、返送配管 23 を経由して返送される。オゾン分解装置の機構に特に制限はなく、例えば、紫外線照射、活性炭処理などにより、オゾンを分解することができる。本態様の装置においては、返送配管にも枝管 24 を設け、オゾン含有超純水にオゾンが分解除去された超純水を添加して希釈することにより、オゾン含有超純水中のオゾン濃度を調整することができる。使用されなかったオゾンが分解除去された超純水は、超純水として、あるいは、一次純水として、ふたたび使用することができる。各ユースポイントにおいて使用するオゾン含有超純水の pH がすべて同じである場合には、オゾン混合部の上流又は下流の主管系において、pH 調整剤の添加による pH 調整を一括して行うことができる。

【0011】

【発明の効果】本発明の気体含有超純水供給装置は、ユースポイント付近にバッファータンクを設けることにより、洗浄水の連続的な製造と断続的な使用を結びつけることが可能となり、気体含有超純水を安定に製造して連続供給しつつ、気体濃度が制御された気体含有超純水を、洗浄槽、洗浄ノズルなどへ断続的に、かつ迅速に送

水することができる。また、バッファータンクにおいて気液分離機構を行うことができるので、気液混合型の過水を行う場合にも、気液分離のための専用器を設置する必要がない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の気体含有超純水供給装置の一態様の系統図である。

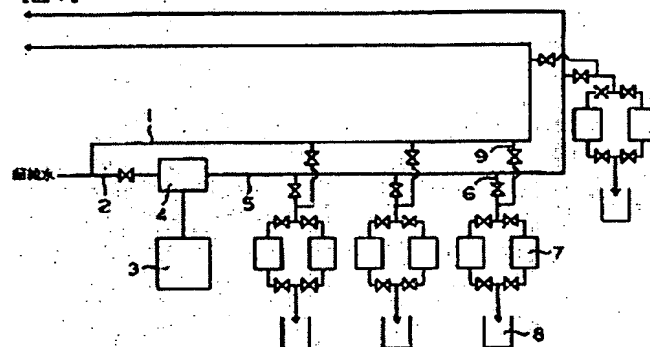
【図 2】図 2 は、本発明装置の一態様のバッファータンク近傍を示す系統図である。

【図 3】図 3 は、オゾン含有超純水用の本発明装置の一態様の系統図である。

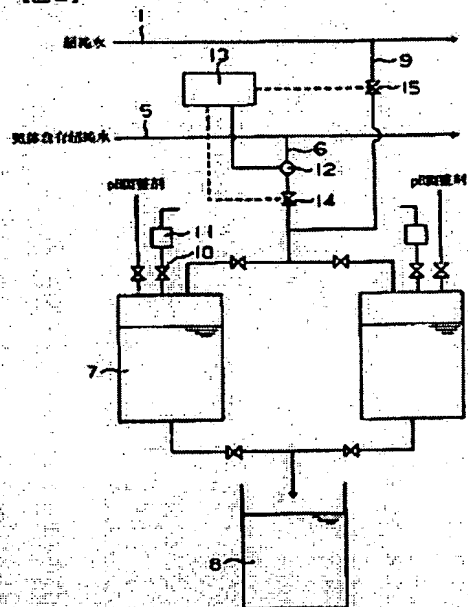
【符号の説明】

- 1 超純水供給系統
- 2 気体含有超純水供給系統
- 3 気体供給器
- 4 気体混合部
- 5 気体含有超純水供給主管
- 6 枝管
- 7 バッファータンク
- 8 洗浄槽
- 9 枝管
- 10 給排気弁
- 11 無菌フィルター
- 12 気体センサー
- 13 コントローラー
- 14 バルブ
- 15 バルブ
- 16 オゾン供給器
- 17 オゾン混合部
- 18 オゾン含有超純水供給主管
- 19 枝管
- 20 バッファータンク
- 21 洗浄槽
- 22 オゾン分解装置
- 23 返送配管
- 24 枝管

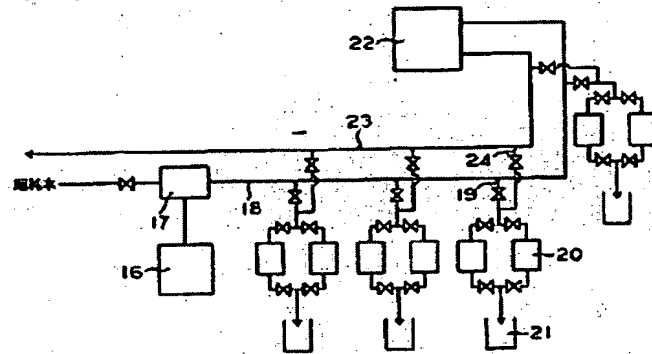
【例 1】



【图2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.